

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15297

研究課題名（和文）電流熱磁気効果測定を利用した高ゼーベック係数発現の機構解明

研究課題名（英文）Elucidation of the mechanism of high Seebeck coefficient by using galvano- and thermo-magnetic effect measurement

研究代表者

村田 正行（Murata, Masayuki）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：80717695

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではまず、磁気ゼーベック効果やネルンスト効果等の熱磁気効果、磁気抵抗効果やホール効果等の電流磁気効果、磁場中の熱伝導率の各物性値を測定する技術を確立した。ナノワイヤーにおいては磁気ゼーベック効果と磁気抵抗効果の測定を行い、キャリアの散乱機構の変化がゼーベック係数に与える影響は限定的であることがわかった。また、複数キャリアを持つ材料においては、ネルンスト係数が散乱機構だけでなくキャリアの電気伝導率比にも依存することから、単独では散乱機構を決定できないことを突き止めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電変換材料とは、「電気」と「温度差」を相互に直接変換できる材料であり、材料に電流を印加する事で温度差が生じ、逆に温度差を与えることで起電力が生じる。この材料は、小型温冷庫や高精度温調、環境発電や非常用電源として使われている。材料の高性能化によって冷却素子の消費電力の低下や、発電素子のエネルギー変換効率の向上が見込まれ、需要の大きい室温領域での高性能化により早急な市場の拡大が期待できる。本研究では材料の熱磁気効果や電流磁気効果の測定により、材料の熱電性能と詳細な物性の関係を明らかにし、材料開発指針へ寄与することができる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we first established a technique to measure the thermo-magnetic effects such as the magnetic Seebeck effect and the Nernst effect, the galvano-magnetic effects such as the magnetoresistance effect and the Hall effect, and the thermal conductivity in a magnetic field. In nanowires, we measured the magnetic Seebeck effect and the magnetoresistance effect, and found that the effect of the change in the scattering mechanism of carriers on the Seebeck coefficient was limited. In materials with multiple carriers, we found that the scattering mechanism cannot be determined independently, because the Nernst coefficient depends not only on the scattering mechanism but also on the electric conductivity ratio of the carriers.

研究分野：熱電変換

キーワード：熱電変換 熱磁気効果 磁気抵抗効果 磁場効果 ナノワイヤー

### 1. 研究開始当初の背景

熱と電気を相互に直接変換する熱電変換材料において、これまでにナノ構造材料を利用して実験的にゼーベック係数の向上に伴った性能の向上が報告されているが、その物理的な背景までは解明されていない事が多い。本研究では、図1に示したような直径数百ナノメートル級のナノワイヤーやバルク材料において、電流磁気効果や熱磁気効果を測定することにより、ゼーベック係数の決定要因である散乱機構や有効質量等の詳細な物性値を実験的に同定し、ゼーベック係数が向上した原因を解明する手法を確立する。この手法は熱電材料開発における設計指針を立てる上で重要な評価技術となる事が期待される。

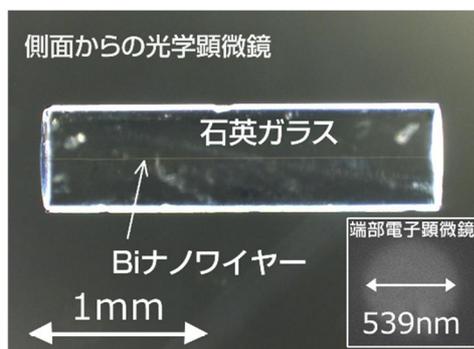


図1 直径数百ナノメートル級の Bi ナノワイヤーの顕微鏡写真

### 2. 研究の目的

熱電変換材料においてナノ構造化を導入することで、キャリアの散乱機構の変化や量子化に伴って特異な状態密度が現れることに起因したゼーベック係数の向上が生じ、エネルギー変換効率が大幅に向上することが理論的に予想されている。これまでも熱電変換材料にナノ構造等の散乱体を導入することで、ゼーベック係数の向上に伴った性能の向上が報告されているが、その詳細な原因については解明されていない。そこで、磁気ゼーベック係数やネルンスト係数、さらにシュブニコフ・ド・ハース振動等の電流熱磁気効果の測定により、ゼーベック係数を決定する要因である散乱因子やフェルミ準位、有効質量を決定する技術を確立する。

### 3. 研究の方法

開発した直径数百ナノメートル級の Bi ナノワイヤーのゼーベック効果の温度依存性を測定したところ、図2(a)に示したように、ゼーベック係数直径 160 nm のゼーベック係数は、150 K 以下の温度領域でこれまでとは異なる温度依存性が現れ始め、さらに直径 110 nm ではより大きなゼーベック係数が得られた。図2(b)に、50 K におけるゼーベック係数の、測定結果と理論計算値のワイヤー直径依存性を示したが、直径を 6 μm から徐々に小さくするにつれて、キャリアの境界散乱によりゼーベック係数の絶対値は減少していたが、直径 160 nm ではゼーベック係数が上昇に転じ、さらに直径 110 nm では大きくゼーベック係数が上昇する結果が得られていた。そこで本研究ではまず、バルクや薄膜、ナノワイヤー等の熱電材料を利用した熱磁気効果の測定と、ゼーベック係数の決定要因を評価する技術を確立する。GM冷凍機型クライオスタットを利用することで 4.2 K から 300 K の温度範囲で 5 T までの外部磁場を印加時の各物性値を測定する。また、得られた磁気ゼーベック係数やネルンスト係数を利用することで、キャリアの散乱機構を評価し、シュブニコフ・ド・ハース振動の測定によりフェルミ準位や有効質量を評価する為の計測システムを確立する。

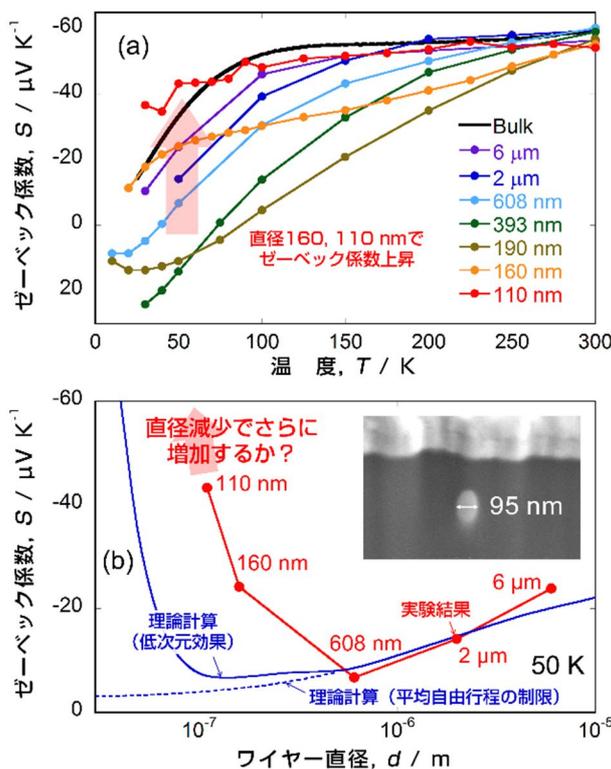


図2 直径数百ナノメートル級 Bi ナノワイヤーにおけるゼーベック係数の上昇

一方、材料中の散乱機構はゼーベック係数に大きく影響する事から、ナノ構造化により散乱機構が変化し、界面散乱が支配的になっている可能性が有るため、磁気ゼーベック効果とネルンスト効果の測定により散乱機構を評価する。このように、ゼーベック係数を決定する要因を直接的な測定により求めることで、高ゼーベック係数が得るための機構と、そのための材料構造の関係を解明する。また、ナノ構造サイズが小さくなることにより量子閉じ込め効果が導入され、フェルミ準位が変化すると理論的に予想されているため、電流熱磁気効果の量子振動測定によりフェルミ準位や有効質量を評価し、ゼーベック係数に与える影響を調べる。

#### 4. 研究成果

##### (1) 磁場中の熱電物性計測技術の開発

5T までの磁場印加時の熱電効果測定装置を開発した。GM冷凍機型のクライオスタットを利用して、室温以下の温度領域で磁気ゼーベック効果やネルンスト効果等の熱磁気効果、磁気抵抗効果やホール効果等の電流磁気効果、磁場中の熱伝導率の各物性値を測定する技術を開発した。図3(a,b)に開発した測定システムの全体写真とLabVIEWを用いて独自に開発した自動測定プログラムを示した。散乱機構は試料形状に大きく影響を受けることから、様々な構造を持つ試料に対応した磁場中の物性測定システムを開発した。開発した装置を利用してバルク、薄膜、ナノワイヤー材料の熱磁気効果と電流磁気効果の測定を行うことに成功した。

(a) 開発した磁場中の熱電効果測定装置



(b) 自作の自動測定プログラム

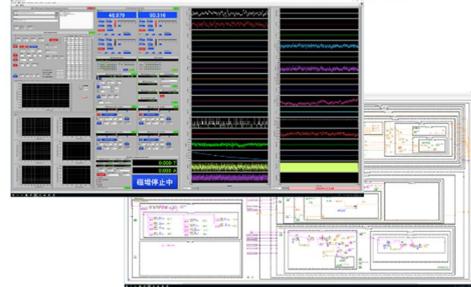


図3 開発した磁場中の熱電物性測定装置と制御プログラム

##### (2) ナノワイヤーにおける電流・熱磁気効果の測定

直径 480nm 級の Bi ナノワイヤーを利用して磁気ゼーベック効果と磁気抵抗効果を測定した。ナノワイヤーの熱伝導率は実験的には決定できなかったものの、純粋 Bi の格子熱伝導率は既知であり、電気抵抗率からウィーデマン・フランツ則を利用して算出した電子熱伝導率を組み合わせると  $ZT_{\text{Seebeck}}$  を概算した。図4に 300K において測定された直径 480nm の出力因子の磁場依存性と、過去に測定されたバルク、25 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$  の測定結果との比較を示した。これを見るとワイヤー直径の低下に伴って出力因子が向上している事が確認できる。外部磁場の印加により、直径 480nm Bi ナノワイヤーの出力因子は最大で 8.5mW/mK<sup>2</sup> となり、室温領域では既に実用化されている Bi-Te 系材料の 4mW/mK<sup>2</sup> を大きく凌駕する性能を達成した。さらに、推定される  $ZT_{\text{Seebeck}}$  は 300K で最大 0.67 と見積もられ、室温で Bi-Te 系材料に迫る値を達成した。モデル計算によりキャリア散乱の促進により磁気ゼーベック係数が向上することを突き止めた。散乱機構が変化すると考えられる領域でもバルクと同様のゼーベック係数の磁場依存性が得られたことから、キャリアの散乱機構の変化がゼーベック係数に与える影響は限定的であることがわかった。ナノワイヤー界面におけるキャリアの散乱のエネルギー依存性は、通常バルクにおける散乱のエネルギー依存性と同様となることはモデル計算によっても示されており、そのことを実験的に確認することができた。また、低温におけるシュブニコフ・ド・ハース量子振動の測定の結果、有効質量および状態密度はバルクから大きく変わっていないことがわかった。

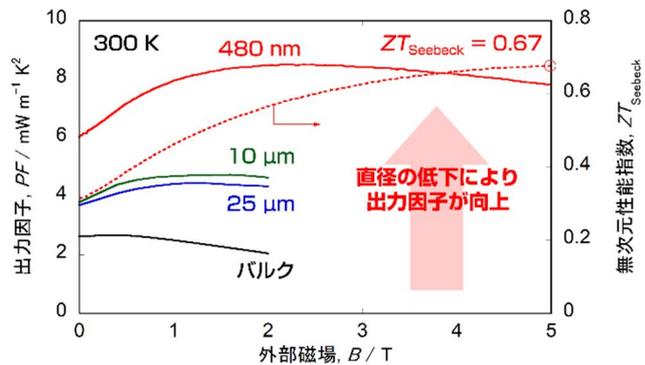


図4 ナノワイヤーにおける磁気ゼーベック効果

図4 ナノワイヤーにおける磁気ゼーベック効果

##### (3) バルクにおけるネルンスト効果測定と散乱機構評価

Bi-Sb合金のバルク焼結体材料において、磁気ゼーベック効果とネルンスト効果、磁気抵抗効果、ホール効果、および熱伝導率の磁場依存性を評価した(図5)。材料にごく微量のキャリアドーピングを行うことでネルンスト係数が大きく変化することを初めて突き止めた。一般的に、ネルンスト係数は散乱機構によって決定されることから、ゼーベック係数と散乱機構の関係を評価することができると考えられていた。しかしながら、ピスマスのような電子と正孔の複数キャリアを持つ材料においては、ネルンスト係数が散乱機構だけでなくキャリアの電気伝導度比にも依存することから、各キャリアの電気伝導度を考慮しなければ散乱機構を決定できないことを突き止めた。

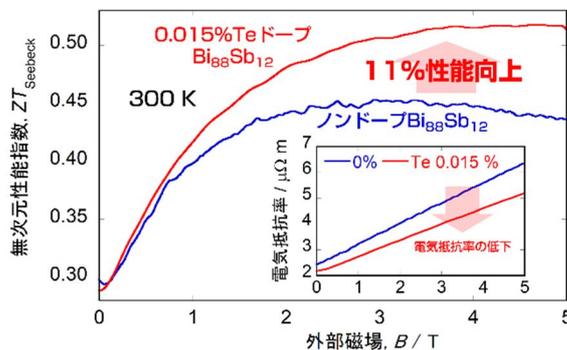


図5 バルクにおけるネルンスト効果

図5 バルクにおけるネルンスト効果

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Murata Masayuki, Nagase Kazuo, Aoyama Kayo, Yamamoto Atsushi	4. 巻 117
2. 論文標題 Enhancement of figure of merit for Nernst effect in Bi77Sb23 alloy by Te-doping	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 103903 ~ 103903
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0016205	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Uchida Ken-ichi, Murata Masayuki, Miura Asuka, Iguchi Ryo	4. 巻 125
2. 論文標題 Observation of the Magneto-Thomson Effect	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 106601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.125.106601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Murata Masayuki, Nagase Kazuo, Aoyama Kayo, Yamamoto Atsushi, Sakuraba Yuya	4. 巻 24
2. 論文標題 Prototype fabrication and performance evaluation of a thermoelectric module operating with the Nernst effect	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 iScience	6. 最初と最後の頁 101967 ~ 101967
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.isci.2020.101967	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 村田正行	4. 巻 65
2. 論文標題 高効率熱電変換システムの開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング	6. 最初と最後の頁 160.-165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 村田正行、長瀬和夫、青山佳代、山本淳
2. 発表標題 Bi77Sb23合金におけるTeドーブを利用したネルンスト効果の性能指数向上
3. 学会等名 第17回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masayuki Murata
2. 発表標題 Fabrication and evaluation of individual bismuth nanowires encapsulated in quartz templates
3. 学会等名 Workshop on Spin-Orbit Interaction and G-factor, Paris (France) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayuki Murata, Kazuo Nagase, Kayo Aoyama, Atsushi Yamamoto
2. 発表標題 Effect of carrier doping on Nernst coefficient of Bi77Sb23 alloy
3. 学会等名 The 38th International Conference on Thermoelectrics, Gyeongju (Korea) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村田正行、富岡平祐、青山佳代、山本淳、長谷川靖洋、小峰啓史
2. 発表標題 磁気ゼーベック効果を利用した 直径 400nm 級 Bi ナノワイヤー の出力因子向上
3. 学会等名 第16回日本熱電学会学術講演会, 名古屋工業大学 御器所キャンパス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村田正行、富岡平祐、青山佳代、山本淳、長谷川靖洋、小峰啓史
2. 発表標題 直径400 nm級Biナノワイヤーの熱・電流磁気効果
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会，北海道大学 札幌キャンパス
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 村田正行	4. 発行年 2021年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 808
3. 書名 マイクロ・ナノ熱工学の進展 第2編9章「熱電変換」	

〔産業財産権〕

〔その他〕

村田正行ウェブサイト <a href="https://staff.aist.go.jp/m.murata">https://staff.aist.go.jp/m.murata</a>
---

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------